

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042879

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

---

(51)Int.Cl. H01M 10/40

H01B 1/06

---

(21)Application number : 2000-225482 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO  
LTD

(22)Date of filing : 26.07.2000 (72)Inventor : AMANOKURA HITOSHI  
SONOBE HIROYUKI

UEHARA HIDEAKI

ITO TOSHIHIKO

---

(54) POLYMERIC ELECTROLYTE VARNISH, AND POLYMERIC ELECTROLYTE, COMPOSITE ELECTRODE, POLYMERIC ELECTROLYTE ELEMENT OR ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymeric electrolyte varnish and a polymeric electrolyte with high productivity without discharging an organic solvent so as not to have adverse effect on work environment, a composite electrode with low interface resistance, a polymeric electrolyte element and the composite electrode with high productivity and excellent film thickness uniformity without discharging the organic solvent so as not to have adverse effect on work environment, and an electrochemical device with excellent adhesive property between the polymeric electrolyte and the electrode.

SOLUTION: This polymeric electrolyte varnish comprises (A) a polymeric solution synthesized in an electrolyte solvent and (B) electrolytic salt. The

polymeric electrolyte is formed by cross-linking the polymeric electrolyte varnish. The composite electrode is formed by cross-linking the polymeric electrolyte varnish on a negative electrode material or a positive electrode material. The polymeric electrolyte element is formed by applying and cross-linking the polymeric electrolyte varnish on a support body. The composite electrode is formed by laminating the polymeric electrolyte element on the negative electrode material or the positive electrode material so that the polymeric electrolyte side comes in close contact. The electrochemical device has the polymeric electrolyte.

-----

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The polyelectrolyte varnish which comes to contain the solution and  
(B) electrolyte salt of a macromolecule which were compounded in the  
electrolytic-solution solvent.

[Claim 2] The polyelectrolyte varnish according to claim 1 which comes to  
contain the polymerization nature compound which furthermore has one or more  
(C) ethylene nature unsaturated bonds in intramolecular.

[Claim 3] The polyelectrolyte varnish according to claim 1 or 2 whose electrolytic-solution solvent is ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate.

[Claim 4] The polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, or 3 whose electrolyte salt is  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ , or  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ .

[Claim 5] The polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, 3, or 4 whose weight average molecular weight of a macromolecule is 10,000-3,000,000.

[Claim 6] The polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 which furthermore contains a photopolymerization initiator or a thermal polymerization initiator.

[Claim 7] The polyelectrolyte which comes to construct a bridge in a polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[Claim 8] The composite electrode which comes to construct a bridge on negative-electrode material or positive-electrode material in a polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[Claim 9] The polyelectrolyte element which applies a polyelectrolyte varnish according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 on a base material, and comes to construct a bridge.

[Claim 10] The composite electrode which comes to carry out a laminating as a polyelectrolyte side sticks a polyelectrolyte element according to claim 9 on

negative-electrode material or positive-electrode material.

[Claim 11] The electrochemical device which has a polyelectrolyte according to claim 7.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyelectrolyte which used a polyelectrolyte varnish and this, a composite electrode, a polyelectrolyte element, or an electrochemical device.

[0002]

[Description of the Prior Art] since the high voltage beyond 3V is obtained and recent years and a lithium secondary battery are a light weight and high capacity -- electronic equipment, such as a cellular phone and a personal computer, -- use -- now, it is. The gestalt into which the electrolyte which melted the electrolyte salt to the solvent was infiltrated is used for the porosity macromolecule separator which has a through tube as an ionic migration object between a positive electrode and a negative electrode, and this lithium

secondary battery is packed by the profound metal vessel in the whole cell structure in order to prevent exsorption of an electrolyte.

[0003] On the other hand, it is expected from thin-film-izing, laminating formation and simplification of a package, and lightweight-ization while the dependability of a cell and its safety improve, since the solid state battery which constituted the solid electrolyte as an ionic migration medium does not have a liquid spill. It is expected that the solid polymer electrolyte especially using an ion conductivity high molecular compound has desirable properties -- interface maintenance which followed in footsteps of the volume change by laminating structure formation with a cell and ion occlusion emission of an electrode since it had processing flexibility can be performed.

[0004] As an attempt of such a giant-molecule solid electrolyte, since the alkali-metal salt complex of polyethylene oxide was reported to British Polymer Journal, 7, and p319 (1975) by P.V.Wright, the solid polymer electrolytes using a polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyphosphazene, a polysiloxane, etc. including polyalkylene ether system ingredients, such as polyethylene glucohol and a polypropylene glycol, have been studied.

[0005] However, compared with the case where the electrolytic solution which consists of an organic solvent is used, a charge and discharge current consistency is limited and the cell constituted using the solid polymer electrolyte

has technical problems, like electric capacity is small. It can be guessed that the reason is because it is large compared with the electrolytic solution with which the own bulk resistor of a giant-molecule solid electrolyte consists of an organic solvent and the interfacial resistance in the interface of a solid polymer electrolyte and an electrode material is large.

[0006] Therefore, the attempt which is going to raise ionic conductivity by making the condition more near the electrolytic solution form is proposed variously. For example, the thing which made the U.S. Pat. No. 5296318 specification contain a solvent in large quantities in a giant molecule has the in-between property of a liquid and a solid-state as a hybrid electrolyte, and it is indicated that high ionic conductivity can be obtained.

[0007] However, since it forms by removing a liquid solvent after there is a problem that the configuration maintenance nature to external force, i.e., a mechanical strength, is spoiled and this polyelectrolyte applies the solution of a macromolecule, although the polyelectrolyte mentioned above was only able to raise ion conductivity, the discharged organic solvent may have a bad influence on work environment.

[0008] On the other hand, although it has a publication of producing a polyelectrolyte after compounding a polymer to JP,11-149823,A in an organic solvent, taking out only polymer solid content and dissolving in the electrolytic



solution again, the organic solvent discharged since it had the process which removes a synthetic solvent once may have a bad influence on work environment. Moreover, the problem that time amount until it produces a polyelectrolyte becomes long, and productivity serves as cost quantity bad arises.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Invention claim 1 and given in two offers the polyelectrolyte varnish which productivity is high, does not discharge an organic solvent and does not have a bad influence on work environment, it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. In addition to an effect of the invention according to claim 1 or 2, invention according to claim 3 offers the polyelectrolyte varnish in which ion conductivity is further excellent.

[0010] In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, or 3, invention according to claim 4 offers the polyelectrolyte varnish in which ion conductivity is further excellent. In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, 3, or 4, invention according to claim 5 offers the polyelectrolyte varnish in which a mechanical strength is further excellent. In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, 3, 4, or 5, invention according to

claim 6 offers the polyelectrolyte varnish which is further excellent in a mechanical strength.

[0011] Invention according to claim 7 offers the polyelectrolyte which productivity is high, does not discharge an organic solvent and does not have a bad influence on work environment, it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. Interfacial resistance offers a low composite electrode, invention according to claim 8 is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. Invention according to claim 9 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but offers the polyelectrolyte element in which thickness homogeneity is excellent, it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent.

[0012] Invention according to claim 10 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but offers the composite electrode in which thickness homogeneity is excellent, it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation,

simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. Invention according to claim 11 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but offers the electrochemical device in which ion conductivity, a mechanical strength, thickness homogeneity, and the adhesive property of a polyelectrolyte and an electrode are excellent.

[0013]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the polyelectrolyte varnish which comes to contain the solution and (B) electrolyte salt of a macromolecule which were compounded in (A) electrolytic-solution solvent. Moreover, this invention relates to said polyelectrolyte varnish which comes to contain the polymerization nature compound which has one or more (C) ethylene nature unsaturated bonds in intramolecular further. Moreover, this invention relates to said polyelectrolyte varnish whose electrolytic-solution solvent is ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate.

[0014] Moreover, this invention relates to said polyelectrolyte varnish whose electrolyte salt is  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ , or  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Moreover, this invention relates to said polyelectrolyte varnish whose weight average molecular weight of a macromolecule is 10,000-3,000,000. Moreover, this invention relates

to said polyelectrolyte varnish which contains a photopolymerization initiator or a thermal polymerization initiator further.

[0015] Moreover, this invention relates to the polyelectrolyte which comes to construct a bridge in said polyelectrolyte varnish. Moreover, this invention relates said polyelectrolyte varnish to the composite electrode which comes to construct a bridge on negative-electrode material or positive-electrode material. Moreover, this invention relates to the polyelectrolyte element which applies said polyelectrolyte varnish on a base material, and comes to construct a bridge.

[0016] Moreover, this invention relates to the composite electrode which comes to carry out a laminating, as a polyelectrolyte side sticks said polyelectrolyte element on negative-electrode material or positive-electrode material. Moreover, this invention relates to the electrochemical device which has said polyelectrolyte.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. In addition, the acrylic acid in this invention (meta) means an acrylic acid and the methacrylic acid corresponding to it, acrylate (meta) means acrylate and the methacrylate corresponding to it, and an acryloyl (meta) radical means an acryloyl radical and the methacryloyl radical corresponding to it.

[0018] The polyelectrolyte varnish of this invention comes to contain the solution

and (B) electrolyte salt of a macromolecule which were compounded in (A) electrolytic-solution solvent.

[0019] If stable thermally and electrochemically as said electrolytic-solution solvent, there will be especially no limit, for example, lactone compounds, such as ether compounds, such as carbonate compounds, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate, a tetrahydrofuran, dioxane, dimethoxyethane, and polyethylene oxide, a butyrolactone, and PUROPIRO lactone, etc. will be mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0020] As said macromolecule, if obtained from the usual macromolecule composition, there will be especially no limit and the copolymer of the ion conductivity macromolecules, such as a copolymer of high acid-number alkyd resin, polyethylene oxide, polypropylene oxide, ethyleneoxide, and propylene oxide, the polyvinylidene fluoride, vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene which denaturalized with acrylic resin, an epoxy resin, a polyamide acid, polyurethane, polycarbonate diol, and unsaturated fatty acid, a styrene butadiene system latex, a Teflon system latex, etc. will be mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0021] As said acrylic resin, the resin which copolymerized an acrylic acid (meta) and (meta) acrylic ester as an indispensable component is mentioned.

[0022] As the above-mentioned (meta) acrylic ester, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-DESHIRU (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, metaglycidyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) oligo ethylene oxide, acrylic-acid (meta) oligo propylene oxide, acrylonitrile (meta), etc. are mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0023] (Meta) As components other than an acrylic acid and (meta) acrylic ester, styrene, a vinyl chloride, etc. are mentioned, for example.

[0024] Composition of said acrylic resin can obtain said component according to general solution polymerization using polymerization initiators, such as azobisisobutyronitril, azobis dimethylvaleronitrile, and a benzoyl peroxide, in a solvent. Moreover, acrylic ester (meta) may be made to react to the acrylic resin which has a glycidyl group, and an acryloyl (meta) radical may be made to contain in resin.

[0025] The phenoxy resin which has the aromatic series system epoxy resin or the hydroxyl group of the 2nd class which has at least two or more the epoxy groups and the phenolic hydroxyl groups of novolak epoxy resins, such as an OKUSO cresol novolak mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin,

and a halogenation phenol novolak mold epoxy resin, tris-(hydroxyphenyl) methane triglycidyl ether, tetraglycidyl ether -4, and 4-diamino phenylmethane as said epoxy resin, for example is mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0026] The above-mentioned novolak mold epoxy resin can make epichlorohydrin able to react to the phenolic hydroxyl group of the novolak mold resin which for example, OKUSO cresol, a phenol, a halogenation phenol, etc. and an aldehyde are made to react to the bottom of existence of an acid catalyst, and is obtained under existence of alkali, and can be obtained. Moreover, unsaturated carboxylic acid may be made to react to the epoxy group or hydroxyl group of the above-mentioned isolation among an epoxy resin depending on the case, and an acryloyl (meta) radical may be made to contain in resin.

[0027] As the above-mentioned unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid (meta), beta-furil acrylic acid, beta-styryl acrylic acid, alpha-cyano cinnamic acid, a cinnamic acid, oleic acid, linolic acid, and the Reno Laing acid are mentioned, for example. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0028] Said polyamide acid can be obtained by carrying out the ring breakage polyaddition reaction of an acid component and diamines, such as tetracarboxylic dianhydride, in a solvent.

[0029] As the above-mentioned tetracarboxylic dianhydride, for example Pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', 4, and 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 5, 6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 2, 3 and 6, 7-naphthalene tetra-KARUPON acid 2 anhydride, 2, 3, 5, 6-pyridine tetracarboxylic dianhydride, 1, 4 and 5, 8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 3, 4, 1-0-perylene tetracarboxylic dianhydride, a sulfo NIRUJI phthalic-acid anhydride, m-terphenyl -3, 3', 4, and 4'-tetracarboxylic dianhydride, p-terphenyl -3, 3', 4, and 4'-tetracarboxylic dianhydride, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro - 2 and 2-bis(2, 3-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro - 2 and 2-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 2 and 2-bis(2, 3-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 2 and 2-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 2 and 2-screw {4 and phenyl (2, 3-dicarboxy phenoxy)} propane 2 anhydride, 2 and 2-screw {4 and phenyl (3, 4-dicarboxy phenoxy)} propane 2 anhydride, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro - 2 and 2-screw {4-(2, 3-JIKARUPOKISHI phenoxy) phenyl propane 2 anhydride, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro - 2 and 2-screw {4-(3, 4-JIKARUPOKISHI phenoxy) phenyl propane 2 anhydride, 1, 3-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane 2 anhydride etc. is mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.



[0030] As for the amount of said tetracarboxylic dianhydride used, it is desirable that it is the amount to which the translucency of the polyamide acid obtained does not fall, and it is desirable to use it in the amount not more than acid whole component 80 mol %.

[0031] As said diamine, although there is especially no limit, 4 and 4'-diamino diphenyl ether, 2, 4'-diamino diphenyl ether, 3, 4'-diamino diphenyl ether, 3, and 3'-diamino diphenyl ether, 4, and 4'-diamino diphenyl sulfone, 3, and 3'-diamino diphenyl sulfone and a meta-phenylenediamine are mentioned preferably, for example. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0032] Although there will be especially no limit as said polyurethane if obtained from composition of usual polyurethane, it is obtained by the reaction of the compound which has at least two hydroxyl groups in intramolecular, and the compound which has at least two isocyanates in intramolecular, for example.

[0033] From the standpoint which the polycarbonate diol which ethylene glycol, a diethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2, 3-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a glycerol, trimethylol propane, and a carbonate radical contained is mentioned to the above-mentioned intramolecular as a compound which has at least two hydroxyl groups, for example, and is given to a polyelectrolyte the degree of film strength, polycarbonate diol is desirable.

[0034] As the above-mentioned polycarbonate diol, it is the trade name PLACCEL by Daicel Chemical Industries, Ltd., for example. CD series etc. is mentioned and CD-205, CD-208, CD-210, CD-220, CD-205PL, CD-208PL, CD-210PL, CD-220PL, CD-205HL, CD-208HL, CD-210HL, CD-220HL, etc. are mentioned by a form and description.

[0035] As a compound which has at least two isocyanates in said intramolecular, they are hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, methylenebis (4-phenyl isocyanate), xylylene diisocyanate, and 3-isocyanate methyl, for example. - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate etc. is mentioned.

[0036] Moreover, metallic oxides, such as dilauroic acid dibutyltin (II), octylic acid tin (II), and naphthenic-acid lead, etc. may be added as a catalyst in the case of composition of polyurethane.

[0037] As for the weight average molecular weight of said macromolecule, it is desirable that it is 10,000-3,000,000, and it is more desirable that it is 11,000-2,000,000. There is an inclination to apply if there is an inclination for membrane formation nature to get worse and this weight average molecular weight exceeds 3,000,000, since crawling occurs less than in 10,000 at the time of spreading to a base material and air bubbles enter, and for nonuniformity to occur, and for thickness homogeneity to get worse. In addition, the weight average molecular weight in this invention is measured with gel permeation

chromatography (GPC), and is converted by the calibration curve using standard polystyrene.

[0038] As the electrolyte salt (aforementioned [ B ]), an inorganic acid, an organic acid, mineral salt, organic salt, etc. are mentioned, for example.

[0039] As the above-mentioned inorganic acid and mineral salt, the mineral salt which neutralizes inorganic acids, such as tetrafluoroboric acid, hexafluorophosphoric acid, perchloric acid, a hexafluoro arsenic acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, fluoric acid, a hydrochloric acid, a hydrobromic acid, and a hydroiodic acid, and these inorganic acids, and is acquired is mentioned, for example. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0040] As said organic acid and organic salt, for example Trifluoromethanesulfonic acid, A heptafluoro propyl sulfonic acid, bis(trifluoromethanesulfonyl) imido acid, An acetic acid, trifluoroacetic acid, a propionic acid, benzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, n-hexane sulfonic acid, n-octyl sulfonic acid, a dodecyl sulfonic acid, A cetyl sulfonic acid, 4-dodecylbenzenesulfonic acid, a camphor sulfonic acid, The Pori (vinyl) sulfonic acid, a dinonyl naphthalene sulfonic acid, a naphthalene sulfonic acid, p-chlorobenzene sulfonic acid, phenolsulfonic acid, a phenol disulfon acid, A trichlorobenzene sulfonic acid, a 4-nitrotoluene-2-sulfonic acid, Sulfonated

polystyrene, sulfonation polyethylene, 2-sulfobenzonic acid, 3-nitrobenzene sulfonic acid, 4-octyl benzenesulfonic acid, 2-methyl-5-isopropyl benzenesulfonic acid, a sulfo succinic acid, The organic salt which neutralizes organic acids, such as a sulfo glutaric acid, a sulfo adipic acid, a sulfo pimelic acid, a sulfo suberic acid, a sulfo azelaic acid, a sulfo sebacic acid, and 2-sulfo-3-methylethyl dicarboxylic acid, and these organic acids, and is acquired is mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0041] Moreover, as a cation of salt type electrolyte compounds, such as mineral salt and organic salt, alkali metal, alkaline earth metal, transition metals, a rare earth metal, etc. are mentioned, for example. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0042] When desirable classes differ depending on the application to be used and it manufactures a lithium cell using the polyelectrolyte varnish of this invention, as for the above-mentioned cation, it is desirable to use lithium salt for example, as an electrolyte salt to add. When using as a lithium cell especially, it is required to have a large potential window, and it is desirable that it is stable lithium salt electrochemically as an electrolyte salt, for example, it is more desirable that they are  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ , or  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ .

[0043] As a polymerization nature compound which has the one or more

ethylene nature unsaturated bonds (aforementioned [ C ]) in intramolecular If a radical polymerization is carried out with an optical exposure, electron beam irradiation, or heating, there will be especially no limit. To polyhydric alcohol (what denaturalized by ethylene oxide or propylene oxide may be used), for example, alpha, the compound (TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate --) which adds beta-unsaturated carboxylic acid and is obtained Ethylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, Pori propyleneglycol di(meth) acrylate, A 2 and 2-bis[4-(methacryloxydiethoxy) phenyl] propane, A 2 and 2-bis[4-(meta-chestnut ROKISHI poly ethoxy) phenyl] propane etc., the compound (a trimethylolpropane-triglycidyl-ether thoria chestnut rate --) which adds alpha and beta-unsaturated carboxylic acid to a glycidyl group content compound, and is obtained Bisphenol A diglycidyl ETERUJI (meta) acrylate etc., The ester compound obtained from the matter (beta-hydroxyethyl (meta) acrylate etc.) which has polyvalent carboxylic acid (phthalic anhydride etc.), a hydroxyl group, and an ethylene nature partial saturation radical, a URETANJI (meta) acrylate compound with an urethane frame, etc. are mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0044] As for the amount of the solution used of the macromolecule compounded in the electrolytic-solution solvent (aforementioned [ A ]), it is desirable that it is the 3 - 100 weight section to the total amount 100 weight section of (A) and (C), and it is more desirable that it is the 5 - 100 weight section. There is an inclination for a membranous mechanical strength to become [ this amount used ] weak under in 3 weight sections.

[0045] As for the amount of the electrolyte salt used (aforementioned [ B ]), it is desirable that it is the 0.1 - 180 weight section to the total amount 100 weight section of (A) and (C), and it is more desirable that it is the 0.2 - 200 weight section. When this amount used of ion conductivity is not enough in under the 0.1 weight section, there is an inclination for the charge-and-discharge capacity as a cell to fall and the 200 weight sections are exceeded, it is in the inclination for the mechanical strength of a polyelectrolyte to fall.

[0046] As for the amount of the polymerization nature compound used which has the one or more ethylene nature unsaturated bonds (aforementioned [ C ]) in intramolecular, it is desirable that it is 0 - 97 weight section to the total amount 100 weight section of (A) and (C), and it is more desirable that it is 0 - 95 weight section. When this amount used exceeds 97 weight sections, there is an inclination for the film to become weak.

[0047] On the polyelectrolyte varnish of this invention, a photopolymerization

initiator or a thermal polymerization initiator may be added if needed.

[0048] As the above-mentioned photopolymerization initiator, it is benzophenone, N, and N'-tetramethyl, for example. - 4 and 4'-diamino benzophenone, A 4-methoxy-4'-dimethylamino benzophenone, 2-ethyl anthraquinone, A phenanthrene quinone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2 and 2-dimethoxy -1, 2-bibenzyl-1-ON, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropanone -1, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Aromatic ketone of butanone-1 grade, The benzoin ether, such as benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, and benzoin phenyl ether, Benzoin, such as a methyl benzoin and an ethyl benzoin, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-diphenyl imidazole dimer, 2-(o-chlorophenyl)-4, 5-JI (m-methoxypheny) imidazole dimer, 2, 4-JI (p-methoxypheny)-5-phenyl imidazole dimer, 2, and 4-diethylthio xanthone etc. is mentioned. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0049] As for the amount of the above-mentioned photopolymerization initiator used, it is desirable that it is 0.01 - 15 weight section to the total amount 100 weight section of (A) and (C), and it is more desirable that it is 0.02 - 10 weight section. If there is an inclination for cross-linking to fall [ this amount used ] under in the 0.01 weight section and 15 weight sections are exceeded, the light absorption in the front face of an ingredient will increase in the case of exposure, and there is an inclination for sufficient degree of hardness to no longer be

obtained.

[0050] As said thermal polymerization initiator, well-known thermal polymerization catalysts, such as organic peroxide, such as diacyl peroxide, such as dialkyl (allyl compound) peroxide, such as a benzoyl peroxide and its derivative, a hydroperoxide and its derivative, cumyl peroxide, and its derivative, diacetyl peroxide, and its derivative, peroxy ketals, peroxy ester, and peroxy cull BONATO, azobisisobutyronitril, and azobisiso valeronitrile, are mentioned, for example. These are independent or are used combining two or more kinds.

[0051] As for the amount of the above-mentioned thermal polymerization initiator used, it is desirable that it is 0.01 - 12 weight section to the total amount 100 weight section of (A) and (C), and it is more desirable that it is 0.02 - 10 weight section. When this amount used of heat curing is not enough in under the 0.01 weight section, there is an inclination for film reinforcement to fall and 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for the daily stability of a polyelectrolyte to get worse.

[0052] The polyelectrolyte varnish of this invention may be made to contain coloring agents, such as pigments, such as colors, such as microparticulate bulking agents, such as an alumina, a silica, talc, and a barium sulfate, and Victoria pure blue, and Phthalocyanine Green.

[0053] The polyelectrolyte of this invention can be obtained by carrying out



optical exposure, electron beam irradiation, heating, etc., and constructing a bridge after applying to adherend the polyelectrolyte varnish which mixed the ingredient mentioned above, for example.

[0054] The above-mentioned spreading can be performed by well-known approaches, such as a roll coater, comma coater, gravure coater, an air knife coater, spin coater die coater, bar coater, and SURE coater.

[0055] As an activity beam of light used in the case of exposure, such as said optical exposure, a carbon arc lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, metal halide, etc. are mentioned, for example. It is desirable that they are two or more 5 mJ/cm, as for the above-mentioned light exposure, it is more desirable that they are two or more 15 mJ/cm, and it is desirable that they are especially two or more 25 mJ/cm. By less than two 5 mJ/cm, bridge formation does not fully advance [ this light exposure ], but there is an inclination for film reinforcement to fall.

[0056] The grade exposure of said electron beam irradiation can be carried out for irradiation time 0.01 - 60 seconds by 50 or more keVs. If bridge formation does not fully advance in less than 0.01 seconds, but there is an inclination for film reinforcement to fall and this irradiation time exceeds 60 seconds, bridge formation will not fully advance, but there is an inclination for film reinforcement to fall. As equipment used for the above-mentioned electron beam irradiation, a

scanning-type, a non-scanning-type, etc. are mentioned and there are an area beam type, an electro curtain mold, a broad beam mold, etc. further, for example.

[0057] It is desirable that it is 20-250 degrees C, as for the temperature of said heating, it is more desirable that it is 30-200 degrees C, and it is desirable that it is especially 40-150 degrees C. When bridge formation does not fully advance at less than 20 degrees C, but there is an inclination for film reinforcement to fall and this temperature exceeds 250 degrees C, there is an inclination for the liquid solvent in a polyelectrolyte layer to volatilize and for ion conductivity to fall.

[0058] As for the time amount of said heating, it is desirable that it is for [ for / 5 seconds / - ] 120 minutes, and it is more desirable to carry out for 5 - 90 minutes. When bridge formation does not fully advance under for 5 seconds, but there is an inclination for film reinforcement to fall and this time amount exceeds for 120 minutes, there is an inclination for the liquid solvent in a polyelectrolyte layer to volatilize and for ion conductivity to fall. Anyway, heating conditions can be adjusted from the balance of thermosetting, the insolubility by heat, the volatility of a liquid solvent, film reinforcement, ion conductivity, etc.

[0059] Although the thickness of the polyelectrolyte of this invention changes with applications, it is desirable that it is 1-1000 micrometers, it is more desirable that it is 2-500 micrometers, and it is desirable that it is especially 3-300 micrometers. There is an inclination which is not enough.

[0060] It is desirable that it is  $10^{-7}$  to ten to 2 S/cm, as for the ion conductivity of the polyelectrolyte in this invention, it is more desirable that it is  $10^{-6}$  -  $9 \times 10^{-3}$  S/cm, and it is desirable that it is especially  $10^{-5}$  -  $8 \times 10^{-3}$  S/cm.

[0061] The composite electrode of this invention can construct for it a bridge and produce said polyelectrolyte on positive-electrode material or negative-electrode material, for example.

[0062] As the above-mentioned positive-electrode material, they are  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  (it Co(es)  $0 < x < 1$  and M), for example. Complex, such as nickel, Mn, and Fe,  $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < y < 2$ ),  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < y < 2$ ), Organic compounds, such as metal chalcogenide, such as oxides, such as  $\text{Li}_{1-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0 < x' < 1.2$ ),  $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ , and  $\text{Li}_{1-z}\text{NbSe}_3$  ( $0 < z < 3$ ), a dithiol derivative, and a disulfide derivative, etc. are mentioned.

[0063] The ingredient which has low potential to the above-mentioned positive electrode as said negative-electrode material can be used. For example, metal lithiums, such as a metal lithium, an aluminum lithium alloy, and a magnesium aluminum lithium alloy, AlSb,  $\text{Mg}_2\text{germanium}$ , the intermetallic compound of  $\text{NiSi}_2$  grade, graphite, carbon system ingredients, such as corks and a low-temperature baking macromolecule, and a  $\text{SnM}'$  system oxide ( $\text{M}' \text{ -- Si --}$ ) germanium, Pb, etc. are shown --  $\text{Si}_{1-y}\text{M}''\text{yO}_z$  (it Pb(s) M " -- W and Sn --) The

lithium solid solution of metallic oxides, such as a multiple oxide, like B etc. is shown, titanium oxide, and ferrous oxide, Ceramics, such as a nitride of  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{FeN}_4$ ,  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ , and  $\text{Li}_3\text{SiN}_3$  grade, etc. is mentioned. In addition, when returning a lithium ion by negative-electrode material and using as a metal lithium, since what is necessary is just the ingredient which has electronic conduction nature, above, it is not limited.

[0064] As for said electrode, it is desirable to carry out fabrication of the above-mentioned ingredient to a predetermined configuration, and a continuum, the binder dispersing element of a powder ingredient, etc. are mentioned as a configuration of an electrode, for example. the above -- as the fabrication approach of a continuum, the fabrication approaches, such as electrolysis, vacuum evaporation, sputtering, CVD, melting processing, sintering, and compression, are mentioned, for example.

[0065] As the fabrication approach of the binder dispersing element of said powder ingredient, the fabrication approach which mixes and fabricates a powder-like electrode material with a binder is mentioned, for example. As the above-mentioned binder ingredient, non-ion conductivity giant molecules, such as ion conductivity giant molecules, such as polyvinylidene fluoride, a styrene butadiene system latex, and a Teflon (trademark) system latex, KF1000 by

Kureha Chemical Industry Co., Ltd., etc. are used, for example.

[0066] Moreover, it adds and a polymerization nature monomer and a cross linking agent are made also as for a polymerization and the thing which you also make construct a bridge to the fabrication backward. Furthermore, radiant energies, such as an electron ray, a gamma ray, and ultraviolet rays, can also be irradiated from standpoints, such as improvement in on the strength of a binder, and denaturation. Moreover, in order to perform the electronic transition of a positive electrode and a negative-electrode ingredient, a charge collector can be formed in an electrode with an ingredient with low electric resistance, for example, by using a charge collector as a substrate, it can fabricate by the above-mentioned fabrication approach, and can consider as an electrode.

[0067] The polyelectrolyte element of this invention applies a polyelectrolyte varnish on a base material, and is obtained by constructing a bridge. What made the polymer film, positive-electrode material, or negative-electrode material which has thermal resistance, such as polyethylene terephthalate, polypropylene, polyethylene, polyester, polyimide, polyamidoimide, and Teflon, and solvent resistance the shape of a film as the above-mentioned base material, for example is mentioned, and it is desirable from a price, light transmission nature, and a heat-resistant standpoint that it is polyethylene terephthalate.

[0068] As for said base material, it is desirable for it to be able to remove from a

polyelectrolyte behind, and it is desirable that surface treatment which becomes unremovable is performed or there is nothing with the quality of the material. Moreover, when using what made positive-electrode material or negative-electrode material the shape of a film as a base material, the above-mentioned surface treatment etc. may be performed.

[0069] It is desirable that it is 1-1000 micrometers, as for the thickness of said base material, it is more desirable that it is 2-600 micrometers, and it is desirable that it is especially 3-300 micrometers. There is an inclination for light transmission nature to fall if a mechanical strength falls in less than 1 micrometer, there is an inclination which problems, like a base material is torn at the time of coating generate and this thickness exceeds 1000 micrometers, and for a price to become high.

[0070] Said spreading can be performed by well-known approaches, such as a roll coater, comma coater, gravure coater, an air knife coater, die coater, bar coater, and SURE coater.

[0071] Moreover, as for the field which has said base material of a polyelectrolyte layer, it is desirable to have a protection film in the field of the opposite side. What was illustrated as the above mentioned base material as the above-mentioned protection film, for example is mentioned. As for the above-mentioned protection film, what has the small one of the adhesive

strength of a polyelectrolyte layer and a protection film is more desirable than the adhesive strength of a polyelectrolyte and a base material.

[0072] For example, the laminating of remaining as it is or the protection film can be carried out further, the polyelectrolyte element of this invention can be rolled round in the shape of a roll, and a polyelectrolyte element roll can be obtained.

[0073] Using the above-mentioned polyelectrolyte element, on said positive-electrode material or negative-electrode material, as the composite electrode of this invention is stuck, a polyelectrolyte side can carry out the laminating of it, and can manufacture it. When the protection film exists, the approach of carrying out the laminating of the polyelectrolyte element on positive-electrode material or negative-electrode material etc. is mentioned after removing a protection film.

[0074] The above-mentioned laminating may be performed heating, as for whenever [ stoving temperature ], it is desirable that it is 10-250 degrees C, it is more desirable that it is 20-240 degrees C, and it is desirable that it is especially 30-230 degrees C. If a polyelectrolyte layer does not follow an electrode at less than 10 degrees C, but whenever [ this stoving temperature ] is in the inclination for adhesion to get worse and exceeds 250 degrees C, in order for a polyelectrolyte to decompose and to generate vapor, there is an inclination which produces the problem on an activity.

[0075] Moreover, said laminating may be performed pressurizing, as for the pressure, it is desirable that it is 0.1-1MPa, it is more desirable that it is 0.11-0.95MPa, and it is desirable that it is especially 0.12-0.90MPa. When a polyelectrolyte layer does not follow an electrode in less than 0.1 MPas, but there is an inclination for adhesion to get worse and a pressure exceeds 1MPa, there is an inclination which cannot form a polyelectrolyte layer by uniform thickness.

[0076] Moreover, in order to raise laminating nature further, a preheat treatment can also be performed to positive-electrode material or negative-electrode material. As for the above-mentioned heating, heating with a heating roller is desirable. It is desirable to perform the above-mentioned pressurization with a pressure roll. Moreover, it is desirable from the standpoint of productivity to carry out with the roll equipped with heating and both the functions of pressurization.

[0077] The polyelectrolyte of this invention can be used for an electrochemical device. If the above-mentioned electrochemical device carries out energy for are recording, increase and decrease, emission, etc. by electrochemical change, there will be especially no limit and electrochemical devices, such as cells, such as a lithium cell, a nickel hydride battery, and a fuel cell, and an electrochemistry sensor, etc. will be mentioned. Moreover, since the polyelectrolyte of this invention discovers the color tone change by the potential



difference, it is [ whenever / room air temperature ] applicable to photoelectricity chemical devices, such as modulated light ingredients, such as modulated light glass for adjustment, and a record ingredient, the device adapting these, etc.

[0078] The cell using the polyelectrolyte of this invention consists of that positive-electrode material and negative-electrode material join through said polyelectrolyte, for example. Moreover, among the above-mentioned composite electrodes, as the polyelectrolyte side of positive-electrode material and negative-electrode material sticks the cell using the polyelectrolyte of this invention, it can manufacture it by carrying out a laminating. When the above-mentioned cell is a lithium cell, it is desirable that lithium salt contains as an electrolyte salt. Under the present circumstances, the matter in which occlusion emission of a lithium is possible as the positive-electrode material and negative-electrode material of a cell is used. Especially if it is the ingredient which has high potential to negative-electrode material as the above-mentioned positive-electrode material, in order that there may be no limit and an electronic conduction nature high-molecular-compound part may work as a positive-active-material ingredient, you may use by independent [ its ].

[0079] The configuration of the above-mentioned cell can be made into structures, such as the shape of the shape of a sheet, and a roll, by making into a unit the positive-electrode material / polyelectrolyte / negative-electrode

material which has the structure which positive-electrode material and negative-electrode material joined through the polyelectrolyte, for example, carried out the laminating of the film-like component one by one, and the gestalt of a cell is good with the gestalt of arbitration, such as a coin mold, a sheet or a film mold, cylindrical, and a square shape. A thin cell with flexibility can be manufactured by putting and carrying out the seal of the layered product which consists of positive-electrode material / an electrolyte membrane / negative-electrode material as a sheathing object with the aluminum laminate material which consists for example, of polypropylene / denaturation polypropylene / aluminum. Moreover, the thing which connected the electrodes of a cell unit to juxtaposition or a serial and which it constructs and is considered as a cell is also possible. It has the description to which an electrical potential difference can be made to increase with the number of series connection especially.

[0080]

[Example] Hereafter, an example explains this invention. In addition, preparation of an ingredient, the ionic conductivity in 25 degrees C, initial discharge capacity, and a cycle property were performed in the glove compartment under argon atmosphere.

[0081] The <production approach of positive-electrode material> cel seed

(cobalt acid lithium by Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), and LB270 (graphite made from Japanese Graphite) and KF1120 (polyvinylidene fluoride by Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) were mixed at a rate of 80:10:10 volume %, injection mixing was carried out at the N-methyl-2-pyrrolidone, and the slurry-like solution was produced, and this solution was applied to aluminium foil with a thickness of 20 micrometers, and it dried to it. Plied timber coverage was 289 g/m<sup>2</sup>. subsequently, a mixture -- it pressed so that bulk density might become 3.6 g/cm<sup>3</sup>, and it cut to 1cmx1cm, and positive-electrode material was produced.

[0082] <Production approach of negative-electrode material> carbo TRON PE (amorphous carbon by Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) and KF1120 (polyvinylidene fluoride by Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) was mixed at a rate of 90:10 volume %, injection mixing was carried out at the N-methyl-2-pyrrolidone, and the slurry-like solution was produced, and this solution was applied to copper foil with a thickness of 20 micrometers, and it dried to it. Plied timber coverage was 98 g/m<sup>2</sup>. subsequently, a mixture -- it pressed so that bulk density might become 1.1 g/cm<sup>3</sup>, and it cut to 1cmx1cm, and negative-electrode material was produced.

[0083] It warmed in temperature of 100 degrees C, having added and agitated ethylene carbonate 1000g and propylene carbonate 1000g in the <example 1> agitator, the reflux cooler, the thermometer, and the 3l. flask equipped with a

funnel and nitrogen gas installation tubing under \*\*, and blowing nitrogen gas into it. The liquid which mixed acrylonitrile 180g, methyl methacrylate 30g, butyl acrylate 320g, and azobisisobutyronitril 10g in the place where 100 degrees C of temperature became fixed was dropped in the flask over 3 hours, and it was kept warm, agitating at 100 degrees C after that for 3.5 hours. It was left for 3 hours and the solution 1 of a macromolecule was obtained until the solution which melted azobis dimethylvaleronitrile 5g to propylene carbonate 80g 3.5 hours after was dropped in the flask over 10 minutes, and it kept it warm, agitating at 90 degrees C again after that for 4 hours and it became a room temperature further. The weight average molecular weight of a macromolecule was 35,000.

[0084] Next, the polyelectrolyte varnish 1 was obtained by the combination shown in Table 1 containing the solution of the obtained macromolecule. The obtained polyelectrolyte varnish was applied to homogeneity on the 25-micrometer polyethylene terephthalate film of thickness, it exposed so that 1J /of light exposure might be set to 2 cm with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the polyelectrolyte was obtained. The thickness of a polyelectrolyte layer was 60 micrometers. On the polyelectrolyte layer, lamination and a polyelectrolyte element were further obtained for the polyethylene film with a thickness of 25 micrometers as a protection film. Moreover, the polyelectrolyte EREME en trawl was obtained by rolling round the

obtained polyelectrolyte element.

[0085] Laminator HLM-3000 (Hitachi AIC, Inc. make) was used on the above-mentioned positive-electrode material, it laminated under the following lamination conditions, removing a polyethylene film for the obtained polyelectrolyte element, and the composite electrode was produced.

lamination pressure (cylinder \*\*): -- 0.5MPa lamination rate: -- 0.8 m/min [0086]

Subsequently, the polyethylene terephthalate film on a polyelectrolyte was removed from the composite electrode obtained by doing in this way, the lithium foil with a thickness of 40 micrometers was fixed to the polyelectrolyte side by superposition and the pressure of 0.11MPa, and the cell was produced.

[0087] Epicoat 152 (product [ made from Shell ], phenol novolak mold epoxy resin, weight per epoxy equivalent 175) 175g and 918g of gamma-butyrolactone were added to the <example 2> agitator, the reflux cooler, the thermometer, and the 3l. flask equipped with a funnel and nitrogen gas installation tubing under \*\*, and the temperature up was carried out to 100 degrees C over 2 hours. It was dropped at homogeneity, having applied mixed liquor (54g of acrylic acids, METOKINON0.1g, and benzyl-chloride triethyl ammonium 0.3g) there for 1 hour. Stirring was continued at 100 degrees C after dropping for about 10 hours, and the solution 2 of the macromolecule which left it until it became a room temperature over 2 more hours, and made the acid number of the system of

reaction 1 or less mgKOH/g was obtained.

[0088] Next, the polyelectrolyte varnish 2 was obtained by the combination shown in Table 1 containing the solution of the obtained macromolecule. Next, the polyelectrolyte element was obtained like the example 1 using the obtained polyelectrolyte varnish 2. Next, lamination spreading of the obtained polyelectrolyte element was carried out on the same conditions with the example 1 on said positive-electrode material, and the composite electrode was produced.

[0089] Subsequently, 800 mJ/cm<sup>2</sup> was exposed to the composite electrode obtained by doing in this way with 3kw high pressure mercury vapor lamp (ORC Manufacturing Make, HMW-201B), and the polyethylene terephthalate film on a polyelectrolyte element was removed, and said negative-electrode material was fixed by superposition and the pressure of 0.11MPa at the polyelectrolyte side, and it considered as the electrochemistry cel.

[0090] It agitated at the room temperature for 1 hour, having added 4-4'-diamino diphenyl ether 80.1g and 863g of gamma-butyrolactone to the <example 3> agitator, the reflux cooler, the thermometer, and the 3l. flask equipped with a funnel and nitrogen gas installation tubing under \*\*, and blowing nitrogen gas into it. They are the 4-4'-oxydi phthalic-acid anhydrides 93.06g and 1 and 3-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) to this solution. - It was left for 3 hours and the solution 3 of a macromolecule was obtained until it carried out the temperature

up to 70 degrees C, and it heated at this temperature for 8 hours, after adding 42.66g of 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane 2 anhydrides and agitating at a room temperature for 4 hours, and it became a room temperature after that. The weight average molecular weight of the obtained macromolecule was 30,000.

[0091] Next, the polyelectrolyte varnish 3 was obtained by the combination shown in Table 1 containing the solution of the obtained macromolecule. Next, the polyelectrolyte varnish 3 was applied to homogeneity on the 25-micrometer polyethylene terephthalate film of thickness, it heated for 5 minutes at 90 degrees C, and the polyelectrolyte element was obtained on the polyelectrolyte layer by making a polyethylene film with a thickness of 25 micrometers rival as a protection film. Next, lamination spreading of the obtained polyelectrolyte element was carried out on the same conditions with the example 1 on said negative-electrode material, and the composite electrode was produced.

[0092] Subsequently, the polyethylene terephthalate film on a polyelectrolyte was removed from the composite electrode obtained by doing in this way, said positive-electrode material was fixed to the polyelectrolyte side by superposition and the pressure of 0.11MPa, and the cell was produced.

[0093] It stirs for 2 hours, putting 1,4-butanediol 4.5g, polycarbonate diol (PLACCEL CD-220) 198g, and propylene carbonate 910g distilled as a reaction solvent into the 3l. flask which attached the reflux cooler which a <example 4>

agitator, a thermometer, nitrogen installation tubing, and a calcium chloride dry pipe attached, and fully carrying out a nitrogen purge to it. Next, nitrogen installation tubing is removed, it changes for the tap funnel which attached the dry pipe, and hexamethylene di-isocyanate 25g is put into this. If it heats with scrambling and reflux starts, the moiety of tap funnel contents will be added at once, and will be stirred violently for 1 hour. It was dropped over 3 hours, flowed back for further 1 hour, and cooled to the room temperature for 2 hours, and the remainder obtained the solution 4 of a macromolecule.

[0094] Next, the polyelectrolyte varnish 4 was obtained by the combination shown in Table 2 containing the solution of the obtained macromolecule. The polyelectrolyte element was obtained like the example 1 using the obtained polyelectrolyte varnish 4. Next, lamination spreading of the obtained polyelectrolyte element was carried out on the same conditions with the example 1 on said positive-electrode material, and the composite electrode was produced.

[0095] Subsequently, to the composite electrode obtained by doing in this way, 2 [ 2J / / ] was exposed cm with 3kw high pressure mercury vapor lamp (ORC Manufacturing Make, HMW-201B), the polyethylene terephthalate film on a polyelectrolyte element was removed, said negative-electrode material was fixed to the polyelectrolyte side by superposition and the pressure of 0.11MPa, and the cell was produced.



[0096] On the glass plate with a thickness of 1.5mm, the same polyelectrolyte varnish 1 as the <example 5> example 1 was \*\*\*\*\* carried out, and was put with another glass plate through the silicone rubber spacer with a thickness of 0.3mm. Next, it exposed so that light exposure might serve as 1 J/cm<sup>2</sup> with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the polyelectrolyte was obtained by removing from the glass plate of two sheets. Moreover, the obtained polyelectrolyte was fixed by superposition and the pressure of 0.11MPa by the above-mentioned positive-electrode material and negative-electrode material, and the cell was produced.

[0097] Membranes were formed so that an applicator might be used for the same polyelectrolyte varnish 1 as the <example 6> example 1 on the above-mentioned positive-electrode material and a polyelectrolyte might be set to 63 micrometers, next it exposed so that light exposure might serve as 1 J/cm<sup>2</sup> with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the composite electrode was obtained. Moreover, the laminating was carried out, and it fixed by the pressure of 0.11MPa(s) and considered as the cell so that negative-electrode material might be stuck to the polyelectrolyte side of the obtained composite electrode.

[0098] Membranes were formed so that an applicator might be used for the same polyelectrolyte varnish 1 as the <example 7> example 1 on the

above-mentioned positive-electrode material and a polyelectrolyte might be set to 40 micrometers, next it exposed so that light exposure might serve as 1 J/cm<sup>2</sup> with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the composite electrode 1 was obtained. Moreover, membranes were formed so that an applicator might be used for the polyelectrolyte varnish 1 on the above-mentioned negative-electrode material and a polyelectrolyte might be set to 40 micrometers, next it exposed so that light exposure might serve as 500 mJ/cm<sup>2</sup> with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the composite electrode 2 was obtained. Next, the laminating was carried out, and it fixed by the pressure of 0.11MPa(s) and considered as the cell so that a polyelectrolyte side might stick as the composite electrode 1 and composite electrode 2 which were obtained, respectively.

[0099] The polyelectrolyte varnish 6 shown in Table 2 using the solution of the same macromolecule as the <example 8> example 4 was produced, and membranes were formed so that an applicator might be used and a polyelectrolyte might be set to 55 micrometers on the above-mentioned positive-electrode material. Next, it irradiated for 2 seconds with micro electron-beam-irradiation equipment (Min-EB labo by USHIO, INC.), and the composite electrode was obtained. Moreover, the laminating was carried out, and it fixed by the pressure of 0.11MPa(s) and considered as the cell so that

negative-electrode material might be stuck to the polyelectrolyte side of the obtained composite electrode.

[0100] Membranes were formed so that an applicator might be used for the same polyelectrolyte varnish 1 as the <example 9> example 1 on the above-mentioned positive-electrode material and a polyelectrolyte might be set to 45 micrometers, next it exposed so that light exposure might serve as 2 J/cm<sup>2</sup> with an extra-high pressure mercury lamp (SX-UI250 by USHIO, INC. HQ), and the composite electrode was obtained. Moreover, the laminating was carried out, it fixed by the pressure of 0.11MPa(s), and the cell was produced so that negative-electrode material might be stuck to the polyelectrolyte side of the obtained composite electrode, next lead wire was taken with copper wire from the aluminates section and the negative-electrode lithium of positive-electrode material, the cell obtained with the aluminum laminate material which consists of polypropylene / denaturation polypropylene / aluminates was put, the seal was carried out by the pressure of 90 degrees C and 0.10MPa, and the aluminum lamination cell was obtained.

[0101] It warmed in temperature of 100 degrees C, having added and agitated propylene glycol monopropyl ether 2000g in the <example 1 of comparison> agitator, the reflux cooler, the thermometer, and the 3l. flask equipped with a funnel and nitrogen gas installation tubing under \*\*, and blowing nitrogen gas

into it. The liquid which mixed acrylonitrile 180g, methyl methacrylate 30g, n-butyl acrylate 320g, and azobisisobutyronitril 10g in the place where 100 degrees C of temperature became fixed was dropped in the flask over 3 hours, and it was kept warm, agitating at 100 degrees C after that for 3.5 hours. The solution which melted azobis dimethylvaleronitrile 5g to ethylene glycol methyl ether 80g 3.5 hours after was dropped in the flask over 10 minutes, and it was kept warm, agitating at 90 degrees C again after that for 4 hours. It was left over 3 hours until it furthermore became a room temperature. Moreover, resin solid content was settled in this resin solution, pouring in and carrying out 1 time-amount stirring of the methanol 3000g. After washing several times with a methanol over 1 more hour, stoving was carried out at 100 degrees C for 2 hours, and the heating vacuum drying was carried out at 80 more degrees C for 4 hours. Thus, the weight average molecular weight of the obtained resin was 35,000. Furthermore, it stirred and dissolved, having added ethylene carbonate 1040g and propylene carbonate 1040g, and having covered [ which was obtained ] it for 10 hours, and the solution 5 of a giant molecule was obtained.

[0102] Next, the polyelectrolyte varnish 5 was obtained by the combination shown in Table 2 containing the solution of the obtained macromolecule. The polyelectrolyte element was obtained like the example 1 using the obtained polyelectrolyte varnish 5. Lamination spreading of the obtained polyelectrolyte

element was carried out on the same conditions with the example 1 on said positive-electrode material, and the composite electrode was produced.

[0103] Subsequently, 800 mJ/cm<sup>2</sup> was exposed to the composite electrode obtained by doing in this way with 3kw high pressure mercury vapor lamp (ORC Manufacturing Make, HMW-201B), and the polyethylene terephthalate film on a polyelectrolyte element was removed, and said negative-electrode material was fixed by superposition and the pressure of 0.11MPa at the polyelectrolyte side, and it considered as the electrochemistry cel.

[0104] It applied to dimethylformamide for 5 hours, and dissolved in it, and the solution of a giant molecule was produced so that the vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer (KYNAR 2820) by <example 2 of comparison> Elf Atochem might become 20%, and it applied to homogeneity on the 50-micrometer polyethylene terephthalate film of thickness, and desiccation by heating of for 80 degrees C in a dryer / 15 minutes, and a 20-minute 150 degrees C / between was performed. The thickness of the resin film was 50 micrometers. Furthermore, after removing the obtained poly membrane from the polyethylene terephthalate film and carrying out a vacuum drying for 120 minutes at 80 degrees C, it was left in the glove compartment under argon atmosphere for 1 hour. Next, it is 1M in a glove compartment about the obtained poly membrane. It was immersed in the ethyl carbonate and the dimethyl

carbonate (ethyl carbonate / dimethyl carbonate = 1/1) solution of LiPF<sub>6</sub> for 80 minutes at 25 degrees C, and the polyelectrolyte was obtained. Moreover, the obtained polyelectrolyte was fixed by superposition and the pressure of 0.11MPa by the above-mentioned positive-electrode material and negative-electrode material, and the cell was produced.

[0105]

[Table 1]

表 1

| 材 料        |                      | 高分子電解質<br>ワニス 1 | 高分子電解質<br>ワニス 2 | 高分子電解質<br>ワニス 3 |
|------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (A)<br>成分  | 高分子の溶液 1             | 1 0 0           | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 2             | —               | 1 0 0           | —               |
|            | 高分子の溶液 3             | —               | —               | 1 0 0           |
|            | 高分子の溶液 4             | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 5             | —               | —               | —               |
| (B)<br>成分  | B P E - 2 0 0        | 1 5             | —               | 1 2             |
|            | A P G - 4 0 0        | —               | 1 3             | —               |
| (C)<br>成分  | L i B F <sub>4</sub> | 9               | 8               | 8               |
| 光重合<br>開始剤 | K A Y A C U R E B P  | 3               | 3               | —               |
|            | E A B                | 0. 1            | 0. 1            | —               |
| 熱重合<br>開始剤 | パーヘキシン 2 5 B         | —               | —               | 0. 0 1          |
| 無 機<br>充填材 | A E R O S I L 5 0    | —               | 2               | —               |
|            | A L 1 6 0 S G 3      | —               | —               | 6               |

[0106]

[Table 2]

表 2

| 材 料        |                      | 高分子電解質<br>ワニス 4 | 高分子電解質<br>ワニス 5 | 高分子電解質<br>ワニス 6 |
|------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (A)<br>成分  | 高分子の溶液 1             | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 2             | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 3             | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 4             | 1 0 0           | —               | 1 0 0           |
|            | 高分子の溶液 5             | —               | 1 0 0           | —               |
| (B)<br>成分  | B P E - 2 0 0        | 1 1             | —               | 1 1             |
|            | A P G - 4 0 0        | —               | 1 8             | —               |
| (C)<br>成分  | L i B F <sub>4</sub> | 1 0             | 9               | 1 0             |
| 光重合<br>開始剤 | K A Y A C U R E B P  | 3               | 3               | —               |
|            | E A B                | —               | 0 . 1           | —               |
| 熱重合<br>開始剤 | パーヘキシン 2 5 B         | —               | —               | —               |
| 無 機<br>充填材 | A E R O S I L 5 0    | —               | —               | —               |
|            | A L 1 6 0 S G 3      | —               | —               | —               |

[0107] The ingredient used in Table 1 and 2 is shown below.

BPE-200: EO denaturation bisphenol A dimethacrylate, trade name APG[ by  
Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. ]-400:polypropylene-glycol 400 diacrylate,  
Trade name KAYACURE by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. BP :

[ Benzophenone, ] the Nippon Kayaku Co., Ltd. make -- a trade name EAB:4 and 4'-screw diethylamino benzophenone -- Wako Pure Chem trade-name par hexyne 25B: Organic peroxide, trade name AEROSILby Nippon Oil & Fats Co., Ltd.50:silica impalpable powder, trade name AL160SGmade from Japanese Aerosil3:alumina impalpable powder, the trade name by Showa Denko K.K.

[0108] As a result of evaluating the mechanical strength of the polyelectrolyte produced in the example and the example of a comparison, thickness homogeneity, the ionic conductivity in 25 degrees C and the initial discharge capacity of a cell, and a cycle property, the following approaches estimate the amount of the time amount required to cell production, and the discharged organic solvent, and a result is shown in Table 3, 4, and 5.

[0109] The condition when bending the polyelectrolyte of <mechanical-strength> 2cmx2cm\*\* was evaluated as follows.

O : even if bent 180 degrees, the crack was not produced, but the thickness of x:<thickness homogeneity> polyelectrolyte which has the elasticity which returns a configuration was measured (n= 10), and the value which lengthened the minimum value from maximum was shown. [ which a crack is not produced even if it bends 45 degrees, but will break if it bends more than it ]

[0110] It carried out using the alternating current impedance method which impresses an alternating current to inter-electrode [ of the cell of which



<25-degree C ion conductivity> production was done ], and measures a resistance component, and calculated from the real number impedance intercept of a Cole Cole plot.

The time of 3.5V and discharge performed charge-and-discharge characterization using the toss cat by TOYO SYSTEM Co., Ltd. 3100A system on the conditions whose cut-off voltage are <initial discharge capacity> current density 0.02 mA-cm<sup>2</sup>, and is 2.0V at the time of charge, and calculated discharge capacity. In addition, measurement was performed at 25 degrees C.

[0111] It carried out by having repeated the <cycle property> above-mentioned charge and discharge, and expressed with the number of cycles from which an early discharge capacity became 70%.

The time amount required from solution production of a <time amount required to cell production> macromolecule to cell production was measured, and it expressed with time amount. However, the production time amount of an electrode is not included.

The amount of the organic solvent discharged out of the system was measured to 100g of polyelectrolytes of which <amount of discharged organic solvent> production was done, and it expressed with g.

[0112]

[Table 3]

表 3

| 項 目                            | 実施例 1              | 実施例 2              | 実施例 3              | 実施例 4              |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス 1        | 高分子電解質ワニス 2        | 高分子電解質ワニス 3        | 高分子電解質ワニス 4        |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                  | ○                  |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 2                  | 2                  | 2                  | 2                  |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $9 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $7 \times 10^{-4}$ |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2.9                | 2.7                | 2.8                | 2.0                |
| サイクル特性<br>(回)                  | 180                | 100                | 150                | 135                |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 18.5               | 19.0               | 21.0               | 13.0               |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 1                  | 2                  | 1                  |

[0113]

[Table 4]

表 4

| 項 目                            | 実施例 5              | 実施例 6              | 実施例 7              | 実施例 8              |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス 1        | 高分子電解質ワニス 1        | 高分子電解質ワニス 1        | 高分子電解質ワニス 6        |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                  | ○                  |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 5                  | 6                  | 4                  | 6                  |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2.7                | 2.6                | 2.7                | 2.7                |
| サイクル特性<br>(回)                  | 140                | 155                | 140                | 140                |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 19.0               | 20.0               | 22.0               | 20.0               |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 1                  | 1                  | 1                  |

[0114]

[Table 5]

表 5

| 項 目                            | 実施例 9              | 比較例 1              | 比較例 2                 |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス 1        | 高分子電解質ワニス 5        | P V d F - H F P 20%溶液 |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                     |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 5                  | 2                  | 7                     |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$    |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2. 5               | 2. 1               | 2. 5                  |
| サ イ ク ル 特 性<br>(回)             | 1 2 0              | 1 2 0              | 1 2 0                 |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 2 5. 0             | 3 6. 0             | 1 7. 0                |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 5 0 0              | 8 0                   |

[0115] When characterization was performed from Table 3, 4, and 5 using the polyelectrolyte which becomes this invention (an example 1 - example 9), compared with the case (the example 1 of a comparison - example 2 of a comparison) where made the polyelectrolyte form by the approach of this invention out of range, and characterization is performed, the time amount required to cell production was short, and it turned out that the amount of the discharged organic solvent is few. Moreover, the polyelectrolyte produced in the

example 1 - the example 9 was excellent in the mechanical strength, and the cell using it was excellent in 25-degree C ion conductivity and initial discharge capacity, and a cycle property. Especially the polyelectrolyte using the polyelectrolyte element of an example 1 - an example 4 was excellent in a mechanical strength and thickness homogeneity, and the cell using it was excellent in 25-degree C ion conductivity and initial discharge capacity, and a cycle property. Moreover, the cell produced in the example 1 was a cell which was excellent in initial discharge capacity and a cycle property, and was especially excellent.

[0116]

[Effect of the Invention] Claim 1 and a polyelectrolyte varnish given in two have high productivity, do not discharge an organic solvent, and do not have a bad influence on work environment, but they are suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. In addition to an effect of the invention according to claim 1 or 2, a polyelectrolyte varnish according to claim 3 is further excellent in ion conductivity.

[0117] In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, or 3, a polyelectrolyte varnish according to claim 4 is further excellent in ion conductivity. In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, 3, or 4, a

polyelectrolyte varnish according to claim 5 is further excellent in a mechanical strength. In addition to an effect of the invention according to claim 1, 2, 3, 4, or 5, a polyelectrolyte varnish according to claim 6 is further excellent in a mechanical strength.

[0118] A polyelectrolyte according to claim 7 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. A composite electrode according to claim 8 has low interfacial resistance, it is suitable for it to thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent. A polyelectrolyte element according to claim 9 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but thickness homogeneity is excellent, it is suitable for thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent.

[0119] A composite electrode according to claim 10 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but thickness homogeneity is excellent, it is suitable for

thin-film-izing of an electrochemical device, laminating formation, simplification, and lightweight-izing, and the dimensional accuracy of a package is excellent.

An electrochemical device according to claim 11 has high productivity, does not discharge an organic solvent, and does not have a bad influence on work environment, but ion conductivity, a mechanical strength, thickness homogeneity, and the adhesive property of a polyelectrolyte and an electrode are excellent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42879

(P2002-42879A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002. 2. 8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup> (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 G 3 0 1

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-225482 (P2000-225482)

(71) 出願人 000004455

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000. 7. 26)

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 天野 倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 園部 宏幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 上原 秀秋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質ワニス、これを用いた高分子電解質、複合電極、高分子電解質エレメント又は電気化学的デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質ワニス、高分子電解質、界面抵抗が低い複合電極、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる高分子電解質エレメント、複合電極並びに高分子電解質と電極との接着性が優れる電気化学的デバイスを提供する。

【解決手段】 (A) 電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び (B) 電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニス、この高分子電解質ワニスを架橋してなる高分子電解質、この高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極、この高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメント、この高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極並びに前記高分子電解質を有する電気化学的デバイス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び (B) 電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニス。

【請求項 2】 さらに (C) エチレン性不飽和結合を分子内に 1 個以上有する重合性化合物を含有してなる請求項 1 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 3】 電解液溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートである請求項 1 又は 2 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 4】 電解質塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  又は  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  である請求項 1、2 又は 3 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 5】 高分子の重量平均分子量が 10,000 ~ 3,000,000 である請求項 1、2、3 又は 4 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 6】 さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有する請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の高分子電解質ワニス。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを架橋してなる高分子電解質。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメント。

【請求項 10】 請求項 9 記載の高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極。

【請求項 11】 請求項 7 記載の高分子電解質を有する電気化学的デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質ワニス、これを用いた高分子電解質、複合電極、高分子電解質エレメント又は電気化学的デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池は、3V 以上の高電圧が得られ、かつ、軽量及び高容量であるため、携帯電話、パソコン等の電子機器に使用されている。このリチウム二次電池は、正極及び負極間のイオン移動体として貫通孔をもつ多孔質高分子セパレーターに電解質塩を溶媒に溶かした電解質を含浸させた形態が用いられており、電解質の漏出を防ぐため、電池構造全体を重厚な金属容器でパッケージされている。

【0003】 一方、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層形成、パッケ

ージの簡略化、軽量化に期待されている。特にイオン伝導性高分子化合物を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができる等好ましい性質を有すると期待されている。

【0004】 このような高分子固体電解質の試みとしては、P.V.Wrightによりポリエチレンオキサイドのアルカリ金属塩複合体がBritish Polymer Journal, 7, p319 (1975) に報告されて以来、ポリエチレングルコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテル系材料をはじめポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリシロキサン等を用いた高分子固体電解質が研究されている。

【0005】 しかし、高分子固体電解質を用いて構成した電池は、有機溶媒からなる電解液を用いた場合と比べて、充放電電流密度が限定され、電気容量が小さいなどの課題を有している。その理由は、高分子固体電解質自身のバルク抵抗が有機溶媒からなる電解液と比べて大きく、かつ高分子固体電解質と電極材料との界面における界面抵抗が大きいためであると推察できる。

【0006】 そのため、より電解液に近い状態を形成させることでイオン伝導度を向上させようとする試みが種々提案されている。例えば、米国特許第5296318号明細書には、高分子中に溶媒を大量に含有させたものはハイブリッド電解質として液体と固体との中間的な性質を有し、高いイオン伝導度を得ることができるということが記載されている。

【0007】 しかしながら、上述した高分子電解質は、単にイオン伝導率を向上させることはできたが外部応力に対する形状維持性、すなわち機械的強度が損なわれるといった問題があり、また、この高分子電解質は、高分子の溶液を塗布した後、液体溶媒を除去することにより形成するため、排出した有機溶媒が作業環境に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0008】 一方、特開平11-149823には、ポリマーを有機溶媒中で合成した後ポリマ固形分だけを取り出し再び電解液に溶解してから高分子電解質を作製するという記載があるが、一度合成溶媒を取り除く工程を有するため排出した有機溶媒が作業環境に悪影響を及ぼす可能性がある。また、高分子電解質を作製するまでの時間が長くなり、生産性が悪くコスト高となるといった問題が生じる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 請求項 1 及び 2 記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質ワニスを提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる高分子電



解質ワニスを提供するものである。

【0010】請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項1、2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度が優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。請求項6記載の発明は、請求項1、2、3、4又は5記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れる高分子電解質ワニスを提供するものである。

【0011】請求項7記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさない高分子電解質を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項8記載の発明は、界面抵抗が低い複合電極を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項9記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる高分子電解質エレメントを提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。

【0012】請求項10記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れる複合電極を提供するものであり、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項11記載の発明は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、イオン伝導性、機械的強度、膜厚均一性、高分子電解質と電極との接着性が優れる電気化学的デバイスを提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び(B)電解質塩を含有してなる高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、さらに(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物を含有してなる前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、電解液溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートである前記高分子電解質ワニスに関する。

【0014】また、本発明は、電解質塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、高分子の重量平均分子量が10,000～3,000,000である前記高分子電解質ワニスに関する。また、本発明は、さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有する前記高分子電解質ワニスに関する。

【0015】また、本発明は、前記高分子電解質ワニス

を架橋してなる高分子電解質に関する。また、本発明は、前記高分子電解質ワニスを、負極材又は正極材上で架橋してなる複合電極に関する。また、本発明は、前記高分子電解質ワニスを支持体上に塗布、架橋してなる高分子電解質エレメントに関する。

【0016】また、本発明は、前記高分子電解質エレメントを、負極材又は正極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層してなる複合電極に関する。また、本発明は、前記高分子電解質を有する電気化学的デバイスに関する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0018】本発明の高分子電解質ワニスは、(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液及び(B)電解質塩を含有してなる。

【0019】前記電解液溶媒としては、熱的及び電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド等のエーテル化合物、ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0020】前記高分子としては、通常の高分子合成から得られれば特に制限はなく、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド酸、ポリウレタン、ポリカーボネートジオール、不飽和脂肪酸で変性した高酸価アルキド樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等のイオン伝導性高分子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックスなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0021】前記アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として共重合した樹脂が挙げられる。

【0022】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘ

キシル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸オリゴエチレンオキシド、（メタ）アクリル酸オリゴプロピレンオキシド、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0023】（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステル以外の成分としては、例えば、スチレン、塩化ビニル等が挙げられる。

【0024】前記アクリル樹脂の合成は前記成分を溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。また、グリシジル基を有するアクリル樹脂に（メタ）アクリル酸エステルを反応させ、樹脂中に（メタ）アクリロイル基を含有させてもよい。

【0025】前記エポキシ樹脂としては、例えば、オクソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリス-（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、テトラグリシジール-4、4-ジアミノフェニルメタンの少なくとも2個以上のエポキシ基及びフェノール性の水酸基を有する芳香族系エポキシ樹脂又は2級の水酸基を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0026】上記ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、オクソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロロヒドリンを反応させて得ることができる。また、場合によっては上記エポキシ樹脂中遊離のエポキシ基又は水酸基に不飽和カルボン酸を反応させ、樹脂中に（メタ）アクリロイル基を含有させてもよい。

【0027】上記不飽和カルボン酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -フリルアクリル酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0028】前記ポリアミド酸は、例えば、テトラカルボン酸二無水物等の酸成分とジアミンとを溶媒中で開環重付加反応することにより得ることができる。

【0029】上記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二

無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 1-0-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、スルホンジフタル酸無水物、*m*-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、*p*-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（4, （2, 3-ジカルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（4, （3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（4-（2, 3-ジカルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス（4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル）プロパン二無水物、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0030】前記テトラカルボン酸二無水物の使用量は得られるポリアミド酸の透光性が低下しない量であることが好ましく、酸成分全体80モル%以下の量で使用する事が好ましい。

【0031】前記ジアミンとしては、特に制限はないが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミンが好ましく挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0032】前記ポリウレタンとしては、通常のポリウレタンの合成から得られれば特に制限はないが、例えば、分子内に少なくとも2つの水酸基を有する化合物と分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物との反応によって得られる。

【0033】上記分子内に少なくとも2つの水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、カーボネート基が含有したポリカーボネートジオール等が挙げら

れ、高分子電解質にフィルム強度もたせる見地からはポリカーボネートジオールが好ましい。

【0034】上記ポリカーボネートジオールとしては、例えば、ダイセル化学工業(株)製商品名PLACCEL CDシリーズ等が挙げられ、品種や性状によってCD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL等が挙げられる。

【0035】前記分子内に少なくとも2つのイソシアネートを有する化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)、キシレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート等が挙げられる。

【0036】また、ポリウレタンの合成の際、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ(II)、オクチル酸スズ(II)、ナフテン酸鉛などの金属酸化物等を加えてもよい。

【0037】前記高分子の重量平均分子量は10,000~3,000,000であることが好ましく、11,000~2,000,000であることがより好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では支持体への塗布時にはじきが発生し、気泡が入り込むため成膜性が悪化する傾向があり、3,000,000を超えると塗りムラが発生し膜厚均一性が悪化する傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算したものである。

【0038】前記(B)電解質塩としては、例えば、無機酸、有機酸、無機塩、有機塩等が挙げられる。

【0039】上記無機酸及び無機塩としては、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、これらの無機酸を中和して得られる無機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0040】前記有機酸及び有機塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ポリ(ビニル)スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスル

ホン酸、フェノールジスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、2-スルホ安息香酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホグルタル酸、スルホアジピン酸、スルホピメリン酸、スルホスベリン酸、スルホアゼライン酸、スルホセバシン酸、2-スルホ-3-メチルエチルジカルボン酸等の有機酸、これらの有機酸を中和して得られる有機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0041】また、無機塩、有機塩等の塩型電解質化合物のカチオンとしては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0042】上記カチオンは使用する用途によっては好ましい種類が異なり、本発明の高分子電解質ワニスを用いてリチウム電池を製造する場合には、例えば、添加する電解質塩としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム電池として利用する場合、広い電位窓を有することが必要であり、電解質塩として電気化学的に安定なリチウム塩であることが好ましく、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ であることがより好ましい。

【0043】前記(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物としては、光照射、電子線照射又は加熱によりラジカル重合するものであれば特に制限はなく、例えば、多価アルコール(エチレンオキシド又はプロピレンオキシドで変性したものでもよい)に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン等)、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等)、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質( $\beta$ -ヒドロキシエチ

ル(メタ)アクリレート等)から得られるエステル化合物、ウレタン骨格をもったウレタンジ(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0044】前記(A)電解液溶媒中で合成された高分子の溶液の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、3~100重量部であることが好ましく、5~100重量部であることがより好ましい。この使用量が3重量部未満では膜の機械的強度が弱くなる傾向がある。

【0045】前記(B)電解質塩の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、0.1~180重量部であることが好ましく、0.2~200重量部であることがより好ましい。この使用量が0.1重量部未満ではイオン導電率が充分でなく電池としての充放電容量が低下する傾向があり、200重量部を超えると高分子電解質の機械的強度が低下する傾向にある。

【0046】前記(C)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する重合性化合物の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して0~97重量部であることが好ましく、0~95重量部であることがより好ましい。この使用量が97重量部を超えると膜がもろくなる傾向がある。

【0047】本発明の高分子電解質ワニスには、必要に応じて光重合開始剤又は熱重合開始剤を添加してもよい。

【0048】上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4' -ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0049】上記光重合開始剤の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して、0.01~15重量部であることが好ましく、0.02~10重量部であることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未

満では架橋性が低下する傾向があり、15重量部を超えると露光の際に材料の表面での光吸収が増大し、充分な硬度が得られなくなる傾向がある。

【0050】前記熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル及びその誘導体、ヒドロペルオキシド及びその誘導体、クミルペルオキシド及びその誘導体等のジアルキル(アリル)ペルオキシド類、ジアセチルペルオキシド及びその誘導体等のジアシルペルオキシド類、ペルオキシケタール類、ペルオキシエステル類、ペルオキシカルボナート類等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等の公知の熱重合触媒が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0051】上記熱重合開始剤の使用量は、(A)及び(C)の総量100重量部に対して0.01~12重量部であることが好ましく、0.02~10重量部であることがより好ましい。この使用量が0.01重量部未満では熱硬化が充分でなく膜強度が低下する傾向があり、10重量部を超えると高分子電解質の経日安定性が悪化する傾向がある。

【0052】本発明の高分子電解質ワニスには、アルミナ、シリカ、タルク、硫酸バリウム等の微粒状充填剤、ビクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を含有させてもよい。

【0053】本発明の高分子電解質は、例えば、前述した材料を混合した高分子電解質ワニスを被着体に塗布後、光照射、電子線照射、加熱等して架橋することによって得ることができる。

【0054】上記塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、スピンコータダイコータ、バーコータ、スレーコータ等の公知の方法で行うことができる。

【0055】前記光照射等の露光の際用いられる活性光線としては、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド等が挙げられる。上記露光量は、5mJ/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、15mJ/cm<sup>2</sup>以上であることがより好ましく、25mJ/cm<sup>2</sup>以上であることが特に好ましい。この露光量が5mJ/cm<sup>2</sup>未満では架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。

【0056】前記電子線照射は、例えば、50keV以上で照射時間0.01~60秒間程度照射することができる。この照射時間が0.01秒未満では架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、60秒を超えると架橋が充分に進行せず、膜強度が低下する傾向がある。上記電子線照射に使用する装置としては、例えば、走査型、非走査型等が挙げられ、さらには、エリアビーム型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型等がある。

【0057】前記加熱の温度は、20~250℃である

ことが好ましく、30～200℃であることがより好ましく、40～150℃であることが特に好ましい。この温度が20℃未満では架橋が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、250℃を超えると高分子電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン導電性が低下する傾向がある。

【0058】前記加熱の時間は、5秒間～120分間であることが好ましく、5～90分間行なうことがより好ましい。この時間が5秒間未満では架橋が十分に進行せず、膜強度が低下する傾向があり、120分間を超えると高分子電解質層中の液体溶媒が揮発してイオン導電性が低下する傾向がある。何れにしても加熱条件は、熱硬化性、熱による不溶性、液体溶媒の揮発性、膜強度、イオン導電性等のバランスから調整できる。

【0059】本発明の高分子電解質の厚みは、用途により異なるが、1～1000μmであることが好ましく、2～500μmであることがより好ましく、3～300μmであることが特に好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難である傾向があり、1000μmを超えると作製した電池の充放電特性が充分でない傾向がある。

【0060】本発明における高分子電解質のイオン伝導性は、 $10^{-7} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ であることが好ましく、 $10^{-6} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であることがより好ましく、 $10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であることが特に好ましい。

【0061】本発明の複合電極は、例えば、前記高分子電解質を正極材又は負極材上で架橋し作製することができる。

【0062】上記正極材としては、例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  ( $0 < x < 1$ , MはCo、Ni、Mn、Fe等の複合体)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < y < 2$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < y < 2$ )、 $\text{Li}_{1-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0 < x' < 1.2$ )等の酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-z}\text{NbSe}_3$  ( $0 < z < 3$ )等の金属カルコゲナイド、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物などが挙げられる。

【0063】前記負極材としては、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いることができ、例えば、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金等の金属リチウム、 $\text{AlSb}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 等の金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子等の炭素系材料、 $\text{SnM}'$ 系酸化物 ( $\text{M}'$ はSi、Ge、Pb等を示す)、 $\text{Si}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_z$  ( $\text{M}''$ はW、Sn、Pb、B等を示す)等の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{FeN}_4$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{NiN}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{BN}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{SiN}_3$ 等

の窒化物などのセラミックスなどが挙げられる。なお、リチウムイオンを負極材で還元して金属リチウムとして利用する場合は、電子伝導性を有する材料であれば良いので上記には限定されない。

【0064】前記電極は、上記の材料を所定の形状に成形加工することが好ましく、電極の形状としては、例えば、連続体、粉末材料のバインダー分散体等が挙げられる。上記連続体の成形加工方法としては、例えば、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、溶融加工、焼結、圧縮等の成形加工方法が挙げられる。

【0065】前記粉末材料のバインダー分散体の成形加工方法としては、例えば、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する成形加工方法等が挙げられる。上記バインダー材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のイオン伝導性高分子、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン(登録商標)系ラテックス等の非イオン伝導性高分子、呉羽化学工業(株)製KF1000などが用いられる。

【0066】また、重合性単量体や架橋剤を添加しておき、成形加工後に重合、架橋させることもできる。さらにバインダーの強度向上、変性等の見地から電子線、γ線、紫外線等の輻射エネルギーを照射することもできる。また、正極及び負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、例えば、集電体を基板として上記成形加工方法で成形し、電極とすることができる。

【0067】本発明の高分子電解質エレメントは、高分子電解質ワニスを支持体上に塗布し、架橋することにより得られる。上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド、テフロン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム、正極材又は負極材をフィルム状にしたものなどが挙げられ、価格、光透過性及び耐熱性を見地からはポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。

【0068】前記支持体は、後に高分子電解質から除去可能であることが好ましく、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質で無いことが好ましい。また、支持体として正極材又は負極材をフィルム状にしたものを使用する場合は、上記表面処理等が施されていてもよい。

【0069】前記支持体の厚みは、1～1000μmであることが好ましく、2～600μmであることがより好ましく、3～300μmであることが特に好ましい。この厚みが1μm未満では機械的強度が低下し、塗工時に支持体が破れるなどの問題が発生する傾向があり、1000μmを超えると光透過性が低下し、また価格が高くなる傾向がある。

【0070】前記塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイ

コータ、バーコータ、スレーコータ等の公知の方法で行うことができる。

【0071】また、高分子電解質層の前記支持体を有する面とは反対側の面に保護フィルムを有することが好ましい。上記保護フィルムとしては、例えば、前記した支持体として例示したもの等が挙げられる。上記保護フィルムは、高分子電解質及び支持体の接着力よりも、高分子電解質層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましい。

【0072】本発明の高分子電解質エレメントを、例えば、そのまま又は保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって、高分子電解質エレメントロールを得ることができる。

【0073】本発明の複合電極は、上記高分子電解質エレメントを用いて前記正極材又は負極材上に高分子電解質側が密着するようにして積層し製造することができる。保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、高分子電解質エレメントを正極材又は負極材上に積層する方法等が挙げられる。

【0074】上記積層は加熱しながら行ってもよく、その加熱温度は10～250℃であることが好ましく、20～240℃であることがより好ましく、30～230℃であることが特に好ましい。この加熱温度が10℃未満では高分子電解質層が電極に追従せず、密着性が悪化する傾向にあり、250℃を超えると高分子電解質が分解しベーパーを発生させるため作業上の問題を生じる傾向がある。

【0075】また、前記積層は加圧しながら行ってもよく、その圧力は0.1～1MPaであることが好ましく、0.11～0.95MPaであることがより好ましく、0.12～0.90MPaであることが特に好ましい。圧力が0.1MPa未満では高分子電解質層が電極に追従せず、密着性が悪化する傾向があり、1MPaを超えると高分子電解質層を均一な膜厚で成膜できない傾向がある。

【0076】また、積層性をさらに向上させるために、例えば、正極材又は負極材に予熱処理を行うこともできる。上記加熱は、加熱ロールで加熱することが好ましい。上記加圧は加圧ロールで行うことが好ましい。また、加熱及び加圧の両機能を備えたロールで行うことが生産性の見地から好ましい。

【0077】本発明の高分子電解質は、電気化学的デバイスに使用することができる。上記電気化学的デバイスとは、例えば、電気化学的変化によりエネルギーを蓄積、増減、放出等するものであれば特に制限はなく、リチウム電池、ニッケル水素電池、燃料電池等の電池、電気化学センサーなどの電気化学的デバイス等が挙げられる。また、本発明の高分子電解質は、電位差による色調変化を発現することから室内温度調整用の調光ガラス等の調光材料、記録材料などの光電気化学的デバイス、これらを応用した機器などにも応用できる。

【0078】本発明の高分子電解質を用いた電池は、例えば、前記高分子電解質を介して正極材及び負極材が接合することで構成される。また、本発明の高分子電解質を用いた電池は、上記複合電極のうち正極材と負極材との高分子電解質側が密着するようにして積層することで製造できる。上記電池がリチウム電池の場合、電解質塩としてリチウム塩が含有されることが好ましい。この際、電池の正極材及び負極材としてリチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。上記正極材としては、負極材に対し高い電位を有する材料であれば特に制限がなく、電子伝導性高分子化合物部分が正極活物質材料として働くためそれ単独で用いてもよい。

【0079】上記電池の形状は、正極材と負極材とが高分子電解質を介して接合した構造を有し、例えば、膜状の構成要素を順次積層した正極材／高分子電解質／負極材を単位としてシート状、ロール状等の構造とすることができ、電池の形態は、コイン型、シート又はフィルム型、円筒型、角型など任意の形態でよい。外装体として、例えば、ポリプロピレン／変性ポリプロピレン／アルミニウムからなるアルミラミネート材で正極材／電解質膜／負極材からなる積層体を挟み込み、シールすることで、可とう性がある薄い電池を製造することができる。また、電池単位の電極同士を並列又は直列に接続した組み電池とすることも可能である。特に、直列接続数によって電圧を増加させることができる特徴を有する。

#### 【0080】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、材料の調合、25℃でのイオン伝導率、初期放電容量及びサイクル特性はアルゴン雰囲気下のグローブボックスで行った。

【0081】＜正極材の作製方法＞セルシード（日本化学工業(株)製コバルト酸リチウム）、LB270（日本黒鉛(株)製黒鉛）及びKF1120（呉羽化学工業(株)製ポリフッ化ビニリデン）を80：10：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製し、厚み20μmのアルミニウム箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合材塗布量は、289g/m<sup>2</sup>であった。次いで合剤かさ密度が3.6g/cm<sup>3</sup>になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して正極材を作製した。

【0082】＜負極材の作製方法＞カーボترونPE（呉羽化学工業(株)製非晶性カーボン）及びKF1120（呉羽化学工業(株)製ポリフッ化ビニリデン）とを90：10体積%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製し、厚み20μmの銅箔にこの溶液を塗布、乾燥した。合材塗布量は、98g/m<sup>2</sup>であった。次いで合剤かさ密度が1.1g/cm<sup>3</sup>になるようにプレスし、1cm×1cmに切断して負極材を作製した。

【0083】＜実施例1＞攪拌機、還流冷却機、温度



計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、エチレンカーボネート1000g、プロピレンカーボネート1000gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら100℃の温度に加熱した。温度が100℃一定になったところでアクリロニトリル180g、メチルメタクリレート30g、ブチルアクリレート320g及びアゾビスイソブチロニトリル10gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3.5時間、100℃で攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル5gをプロピレンカーボネート80gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温し、さらに室温になるまで3時間放置し高分子の溶液1を得た。高分子の重量平均分子量は、35,000であった。

【0084】次に、得られた高分子の溶液を含む表1に示した配合で高分子電解質ワニス1を得た。得られた高分子電解質ワニスを25μmの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製SX-U1250HQ）で露光量が1J/cm<sup>2</sup>となるように露光して高分子電解質を得た。高分子電解質層の厚みは、60μmであった。高分子電解質層の上には、さらに厚み25μmのポリエチレンフィルムを保護フィルムとして張り合わせ、高分子電解質エレメントを得た。また、得られた高分子電解質エレメントを巻き取ることにより高分子電解質エレメントロールを得た。

【0085】得られた高分子電解質エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら上記正極材上にラミネーターHLM-3000（日立エーアイシー（株）製）を用いて下記のラミネート条件下でラミネートし、複合電極を作製した。

ラミネート圧力（シリンダー圧）：0.5MPa

ラミネート速度：0.8m/min

【0086】次いで、このようにして得られた複合電極から高分子電解質上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に厚み40μmのリチウム箔を重ね合わせ、0.11MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0087】＜実施例2＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、エピコート152（シェル（株）製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量175）175gおよびγ-ブチロラクトン918gを加え、2時間かけて100℃に昇温した。そこに、アクリル酸54g、メトキノン0.1g及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウム0.3gの混合液を1時間かけて均一に滴下した。滴下後、100℃で約10時間攪拌を続け、さらに2時間かけて室温になるまで放置し反応系の酸価を1mgKOH/g以下にした高分子の溶液2を得た。

【0088】次に、得られた高分子の溶液を含む表1に示した配合で高分子電解質ワニス2を得た。次に、得られた高分子電解質ワニス2を用いて実施例1と同様に高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0089】次いで、このようにして得られた複合電極に、3kw高圧水銀灯（（株）オーク製作所製、HMW-201B）で800mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、0.11MPaの圧力で固定し電気化学セルとした。

【0090】＜実施例3＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、4-4'-ジアニソジフェニルエーテル80.1g及びγ-ブチロラクトン863gを加え、窒素ガスを吹き込みながら室温で1時間攪拌した。この溶液に4-4'-オキシジフタル酸無水物93.06g及び1,3-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物42.66gを加え、室温で4時間攪拌した後、70℃に昇温し、同温度で8時間加熱し、その後室温となるまで3時間放置し高分子の溶液3を得た。得られた高分子の重量平均分子量は、30,000であった。

【0091】次に、得られた高分子の溶液を含む表1に示した配合で高分子電解質ワニス3を得た。次に高分子電解質ワニス3を25μmの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、90℃で5分間加熱し、高分子電解質層の上には、厚み25μmのポリエチレンフィルムを保護フィルムとして張り合わせるにより高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記負極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し、複合電極を作製した。

【0092】次いで、このようにして得られた複合電極から高分子電解質上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記正極材を重ね合わせ、0.11MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0093】＜実施例4＞攪拌機、温度計、窒素導入管、塩化カルシウム乾燥管のついた還流冷却機を取り付けた3リットルのフラスコに、1,4-ブタンジオール4.5g、ポリカーボネートジオール（PLACCEL CD-220）198g、反応溶媒としては蒸留したプロピレンカーボネート910gを入れ、十分に窒素置換しながら2時間攪拌する。次に、窒素導入管を外し、乾燥管をつけた滴下漏斗に付け替え、これにヘキサメチレンジイソシアネート25gを入れる。かき混ぜながら加熱し、還流が始まったら滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて1時間激しく攪拌する。残りは3時間にわたって滴下し、さらに1時間還流し、2時間室温まで冷却し高分子の溶液4を得た。

【0094】次に、得られた高分子の溶液を含む表2に示した配合で高分子電解質ワニス4を得た。得られた高分子電解質ワニス4を用いて実施例1と同様に高分子電解質エレメントを得た。次に、得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0095】次いで、このようにして得られた複合電極に、3kw高圧水銀灯（(株)オーク製作所製、HMW-201B）で $2\text{ J/cm}^2$ の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、 $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池を作製した。

【0096】＜実施例5＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を厚み $1.5\text{ mm}$ のガラス板上に適量垂らし、厚み $0.3\text{ mm}$ のシリコンゴムスペーサーを介し、もう一方のガラス板で挟み込んだ。次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が $1\text{ J/cm}^2$ となるように露光し、2枚のガラス板から剥がすことにより高分子電解質を得た。また、得られた高分子電解質を上記正極材及び負極材で重ね合わせ、 $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池を作製した。

【0097】＜実施例6＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が $63\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が $1\text{ J/cm}^2$ となるように露光し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池とした。

【0098】＜実施例7＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が $40\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が $1\text{ J/cm}^2$ となるように露光し、複合電極1を得た。また、高分子電解質ワニス1を上記負極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が $40\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製SX-U1250HQ）で露光量が $500\text{ mJ/cm}^2$ となるように露光し、複合電極2を得た。次に得られた複合電極1と複合電極2とのそれぞれ高分子電解質側が密着するように積層し $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池とした。

【0099】＜実施例8＞実施例4と同様の高分子の溶液を用いて表2に示す高分子電解質ワニス6を作製し上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が $55\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜した。次に、超小型電子線照射装置（ウシオ電機(株)製Min-EB labo）で2秒間照射し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池とした。

【0100】＜実施例9＞実施例1と同様の高分子電解質ワニス1を上記正極材上にアプリケーションターを用いて高分子電解質が $45\text{ }\mu\text{m}$ となるように成膜し、次に、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機(株)製SX-U1250HQ）で露光量が $2\text{ J/cm}^2$ となるように露光し、複合電極を得た。また、得られた複合電極の高分子電解質側に負極材を密着するように積層し $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電池を作製し、次に、正極材のアルミネート部及び負極リチウムから銅線によりリード線を取り、ポリプロピレン／変性ポリプロピレン／アルミネートからなるアルミラミネート材で得られた電池を挟み込み、 $90^\circ\text{C}$ 、 $0.10\text{ MPa}$ の圧力でシールしてアルミラミネート電池を得た。

【0101】＜比較例1＞攪拌機、還流冷却機、温度計、適下ロート及び窒素ガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル $2000\text{ g}$ を加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら $100^\circ\text{C}$ の温度に加温した。温度が $100^\circ\text{C}$ 一定になったところでアクリロニトリル $180\text{ g}$ 、メチルメタクリレート $30\text{ g}$ 、 $n$ -ブチルアクリレート $320\text{ g}$ 及びアゾビスイソブチロニトリル $10\text{ g}$ を混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3.5時間、 $100^\circ\text{C}$ で攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル $5\text{ g}$ をエチレングリコールメチルエーテル $80\text{ g}$ に溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間 $90^\circ\text{C}$ で攪拌しながら保温した。さらに室温になるまで3時間かけて放置した。またこの樹脂溶液にメタノール $3000\text{ g}$ を注入、1時間攪拌しながら樹脂固形分を沈殿させた。さらに1時間かけてメタノールで数回洗った後、 $100^\circ\text{C}$ で2時間加熱乾燥し、さらに $80^\circ\text{C}$ で4時間加熱真空乾燥した。このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は、 $35,000$ であった。さらに、得られた高分子をエチレンカーボネート $1040\text{ g}$ 、プロピレンカーボネート $1040\text{ g}$ を加え、10時間かけて攪拌、溶解して高分子の溶液5を得た。

【0102】次に、得られた高分子の溶液を含む表2に示した配合で高分子電解質ワニス5を得た。得られた高分子電解質ワニス5を用いて実施例1と同様に高分子電解質エレメントを得た。得られた高分子電解質エレメントを前記正極材上に実施例1と同様の条件でラミネート塗布し複合電極を作製した。

【0103】次いで、このようにして得られた複合電極に、3kw高圧水銀灯（(株)オーク製作所製、HMW-201B）で $800\text{ mJ/cm}^2$ の露光を行ない、高分子電解質エレメント上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、高分子電解質側に前記負極材を重ね合わせ、 $0.1\text{ MPa}$ の圧力で固定し電気化学セルとした。

【0104】＜比較例2＞エルファトケム社製のフツ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（KY



NAR 2820) が20%となるようにジメチルホルムアミドに5時間かけて溶解し高分子の溶液を作製し、50 $\mu$ mの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、乾燥機中80℃/15分間及び150℃/20分間の加熱による乾燥を行った。樹脂膜の厚みは、50 $\mu$ mであった。さらに、得られた高分子膜をポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がし、80℃で120分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに1時間放置した。次に、得られた高分

子膜を、グローブボックス内で、1M LiPF<sub>6</sub>のエチルカーボネート及びジメチルカーボネート(エチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1)溶液に25℃で80分間浸漬し、高分子電解質を得た。また、得られた高分子電解質を上記正極材及び負極材で重ね合わせ、0.11MPaの圧力で固定し電池を作製した。

【0105】

【表1】

表 1

| 材 料        |                   | 高分子電解質<br>ワニス1 | 高分子電解質<br>ワニス2 | 高分子電解質<br>ワニス3 |
|------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| (A)<br>成分  | 高分子の溶液1           | 100            | —              | —              |
|            | 高分子の溶液2           | —              | 100            | —              |
|            | 高分子の溶液3           | —              | —              | 100            |
|            | 高分子の溶液4           | —              | —              | —              |
|            | 高分子の溶液5           | —              | —              | —              |
| (B)<br>成分  | BPE-200           | 15             | —              | 12             |
|            | APG-400           | —              | 13             | —              |
| (C)<br>成分  | LiBF <sub>4</sub> | 9              | 8              | 8              |
| 光重合<br>開始剤 | KAYACURE BP       | 3              | 3              | —              |
|            | EAB               | 0.1            | 0.1            | —              |
| 熱重合<br>開始剤 | パーヘキシン25B         | —              | —              | 0.01           |
| 無機<br>充填材  | AEROSIL50         | —              | 2              | —              |
|            | AL160SG3          | —              | —              | 6              |

【0106】

【表2】

表 2

| 材 料        |                   | 高分子電解質<br>ワニス 4 | 高分子電解質<br>ワニス 5 | 高分子電解質<br>ワニス 6 |
|------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (A)<br>成分  | 高分子の溶液 1          | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 2          | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 3          | —               | —               | —               |
|            | 高分子の溶液 4          | 100             | —               | 100             |
|            | 高分子の溶液 5          | —               | 100             | —               |
| (B)<br>成分  | BPE-200           | 11              | —               | 11              |
|            | APG-400           | —               | 18              | —               |
| (C)<br>成分  | LiBF <sub>4</sub> | 10              | 9               | 10              |
| 光重合<br>開始剤 | KAYACURE BP       | 3               | 3               | —               |
|            | EAB               | —               | 0.1             | —               |
| 熱重合<br>開始剤 | パーヘキシン 25B        | —               | —               | —               |
| 無機<br>充填材  | AEROSIL 50        | —               | —               | —               |
|            | AL160SG3          | —               | —               | —               |

【0107】表1及び表2で使用した材料について下記に示す。

BPE-200：EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

APG-400：ポリプロピレングリコール400ジアクリレート、新中村化学工業(株)製商品名

KAYACURE BP：ベンゾフェノン、日本化薬(株)製商品名

EAB：4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、和光純薬(株)製商品名

パーヘキシン25B：有機過酸化物、日本油脂(株)製商品名

AEROSIL 50：シリカ微粉末、日本アエロジル(株)製商品名

AL160SG3：アルミナ微粉末、昭和電工(株)製商品名

【0108】実施例及び比較例で作製した高分子電解質の機械的強度、膜厚均一性、25℃でのイオン伝導率、及び電池の初期放電容量、サイクル特性を評価した結果、電池作製まで要した時間、排出した有機溶媒の量を以下の方法で評価し、結果を表3、表4及び表5に示す。

【0109】＜機械的強度＞2cm×2cm、の高分子電解質を、折り曲げた時の状態を以下のように評価した。

○：180度折り曲げても割れは生じず、形状を元に戻す弾性を有する

×：45度折り曲げても割れは生じないが、それ以上折り曲げると割れる

＜膜厚均一性＞高分子電解質の膜厚を測定し（n=10）、最大値から最小値を引いた値を示した。

【0110】＜25℃でのイオン導電率＞作製した電池の電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

＜初期放電容量＞電流密度0.02mA・cm<sup>2</sup>、カットオフ電圧が充電時3.5V、及び放電時が2.0Vの条件で東洋システム(株)製トスカット3100Aシステムを用いて充放電特性評価を行い、放電容量を求めた。なお、測定は25℃で行った。

【0111】＜サイクル特性＞上記充放電を繰り返し行い、初期の放電容量が70%となったサイクル数で表した。

＜電池作製まで要した時間＞高分子の溶液作製から電池作製まで要した時間を測定し、時間で表した。但し、電極の作製時間は含まれていない。

＜排出した有機溶媒の量＞作製した高分子電解質100gに対して、系外へ排出した有機溶媒の量を測定し、gで表した。

【0112】

【表3】

表 3

| 項 目                            | 実施例1               | 実施例2               | 実施例3               | 実施例4               |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス1         | 高分子電解質ワニス2         | 高分子電解質ワニス3         | 高分子電解質ワニス4         |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                  | ○                  |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 2                  | 2                  | 2                  | 2                  |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $9 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $7 \times 10^{-4}$ |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2.9                | 2.7                | 2.8                | 2.0                |
| サイクル特性<br>(回)                  | 180                | 100                | 150                | 135                |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 18.5               | 19.0               | 21.0               | 13.0               |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 1                  | 2                  | 1                  |

【0113】

【表4】

表 4

| 項 目                            | 実施例5               | 実施例6               | 実施例7               | 実施例8               |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス1         | 高分子電解質ワニス1         | 高分子電解質ワニス1         | 高分子電解質ワニス6         |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                  | ○                  |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 5                  | 6                  | 4                  | 6                  |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2.7                | 2.6                | 2.7                | 2.7                |
| サイクル特性<br>(回)                  | 140                | 155                | 140                | 140                |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 19.0               | 20.0               | 22.0               | 20.0               |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 1                  | 1                  | 1                  |

【0114】

【表5】

表 5

| 項 目                            | 実施例9               | 比較例1               | 比較例2               |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 高分子電解質ワニス                      | 高分子電解質ワニス1         | 高分子電解質ワニス5         | PVdF-HFP<br>20%溶液  |
| 機 械 的 強 度                      | ○                  | ○                  | ○                  |
| 膜 厚 均 一 性<br>( $\mu\text{m}$ ) | 5                  | 2                  | 7                  |
| 25℃でのイオン導電率<br>(S/cm)          | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$ |
| 初期放電容量 (mAh)                   | 2.5                | 2.1                | 2.5                |
| サイクル特性<br>(回)                  | 120                | 120                | 120                |
| 電池作製まで要した時間<br>(時間)            | 25.0               | 36.0               | 17.0               |
| 排出した有機溶媒の量<br>(g)              | 1                  | 500                | 80                 |

【0115】表3、表4及び表5から、本発明になる高分子電解質を用いて特性評価を行った場合（実施例1～実施例9）、本発明の範囲外の方法で高分子電解質を形成させ特性評価を行った場合（比較例1～比較例2）に比べて、電池作製まで要した時間が短く、排出した有機溶媒の量は少ないことが分かった。また、実施例1～実施例9で作製した高分子電解質は、機械的強度に優れ、またそれを用いた電池は25℃でのイオン導電性、及び初期放電容量、サイクル特性に優れていた。特に、実施例1～実施例4の高分子電解質エレメントを用いた高分子電解質は、機械的強度、膜厚均一性に優れ、またそれを用いた電池は25℃でのイオン導電性、及び初期放電容量、サイクル特性に優れていた。また、実施例1で作製した電池は、初期放電容量、サイクル特性に優れ、特に優れた電池であった。

【0116】

【発明の効果】請求項1及び2記載の高分子電解質ワニスは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項3記載の高分子電解質ワニスは、請求項1又は2記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性が優れる。

【0117】請求項4記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらにイオ

ン伝導性が優れる。請求項5記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度が優れる。請求項6記載の高分子電解質ワニスは、請求項1、2、3、4又は5記載の発明の効果に加え、さらに機械的強度に優れる。

【0118】請求項7記載の高分子電解質は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項8記載の複合電極は、界面抵抗が低く、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項9記載の高分子電解質エレメントは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れ、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。

【0119】請求項10記載の複合電極は、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、膜厚均一性が優れ、電気化学的デバイスの薄膜化、積層形成、簡略化及び軽量化に好適であり、パッケージの寸法精度が優れる。請求項11記載の電気化学的デバイスは、生産性が高く、有機溶媒を排出せず作業環境に悪影響を及ぼさず、イオン伝導性、機械的強度、膜厚均一性、高分子電解質と電極との接着性が優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 敏彦  
茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番壺 日立  
化成工業株式会社山崎事業所内

F ターム(参考) 5G301 CD01 CE01  
5H029 AJ11 AJ14 AK01 AK03 AK05  
AK16 AL01 AL03 AL06 AL07  
AL08 AL11 AL12 AM03 AM05  
AM07 AM16 BJ12 CJ11 CJ22  
EJ11 HJ11